

REMARKS

The applicants acknowledge and appreciate receiving copies of two forms PTO-1449, on which the examiner has initialed all listed items.

Claims 1-21 are pending. The applicants respectfully request reconsideration and allowance of this application in view of the following remarks.

Claims 1-21 were rejected under 35 USC 103(a) as being unpatentable over Japanese patent 62004441A in view of Engler *et al.* The applicants respectfully request withdrawal of this rejection for the following reasons.

Enclosed with the office action mailed on 12 February 2004 was an English specification with a serial no. 09/546,227 hand-written in the upper right corner of its first page. Stapled to the English specification was an English abstract of a Japanese publication (publication number 62004441A). Although the office action does not state that the English specification corresponds to the Japanese abstract, it appears that the examiner believes that the English abstract corresponds to the English specification (09/546,227).

However, the English specification and the English abstract do not correspond to one another. Attached to this Amendment is a full copy of the Japanese publication (62-004441) that corresponds to the English abstract. One need not understand Japanese to see that there is no correspondence between the English abstract of publication 62-004441 and the English

specification (09/546,227). The full copy of the Japanese publication includes two tables and three graphs, while the English specification has twelve tables and just one figure.

The office action states that the "primary reference '441 teaches an exhaust gas catalyst with features of fine cracks, elements replaced, oxygen vacancies, lattice defects in cordierite on which a catalyst is supported. These teachings may be found in the claims of the primary reference." However, the examiner is apparently looking at the claims of the English specification. These claims do not correspond to the primary reference. Therefore, a *prima facie* case of obviousness has not been set forth, and the applicants respectfully request that this rejection be withdrawn.

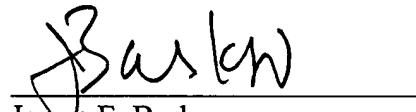
The Japanese publication 62-00441 discloses an acid treatment and a heat treatment applied to a cordierite ceramic honeycomb structure. However, the Japanese publication 62-00441 fails to disclose the features of the claims such as a carrier capable of supporting a catalyst directly on the surface of a substrate ceramic and a catalyst component supported by the ceramic carrier.

The Engler *et al.* patent is relied on to show a variable concentration of catalytic promoting elements. However, the Engler *et al.* patent fails to disclose the features of the claims such as a carrier capable of supporting a catalyst directly on the surface of a substrate ceramic and a catalyst component supported by the ceramic carrier. Therefore, even if the Engler patent is combined with the Japanese publication 62-004441, the terms of the claims are not satisfied. Thus, the applicants respectfully request withdrawal of this rejection.

In view of the forgoing, the applicants respectfully submit that this application is in condition for allowance. A timely notice to that effect is respectfully requested. If questions relating to patentability remain, the examiner is invited to contact the undersigned by telephone.

Please charge any unforeseen fees that may be due to Deposit Account No. 50-1147.

Respectfully submitted,



James E. Barlow
Reg. No. 32,377

Posz & Bethards, PLC
11250 Roger Bacon Drive, Suite 10
Reston, VA 20190
Phone 703-707-9110
Fax 703-707-9112
Customer No. 23400

2. Aug. 2004 17:07

A. Aoki, Ishida & 81-3-5470-1911

NO. 0899 P. 3/10

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-004441

(43)Date of publication of application : 10.01.1987

(51)Int.CI.

B01J 23/02

B01J 32/00

B01J 37/00

// B01D 53/36

(21)Application number : 60-143836

(71)Applicant : NGK INSULATORS LTD

(22)Date of filing : 02.07.1985

(72)Inventor : YAMADA SHUNICHI

HAMANAKA TOSHIYUKI

(54) PRODUCTION OF CORDIERITE CERAMIC HONEYCOMB CATALYTIC BODY

(57)Abstract:

PURPOSE: To reduce the thermal expansion coefficient and to enhance the resistance to thermal shock of the titled catalytic body by depositing a catalytic component on a cordierite ceramic honeycomb structure which has been treated with an acid and then heat-treated at 600W1,000° C.

CONSTITUTION: A cordierite ceramic honeycomb structure is treated with an acid. In the acid treatment, a mineral acid such as HCl and H₂SO₄ is preferably used in consideration of the cost, a 1W5N acid is used and the treatment is preferably carried out at about 50W100° C. Consequently, a structure having $\geq 5m^2/g$ specific surface, $\geq 100kg/cm^2$ compressive strength and $\leq 1.0 \times 10^{-6}/^{\circ} C$ thermal expansion coefficient at 40W80° C is obtained. The structure is heat-treated at 600W1,000° C and then a metallic catalytic component such as Pt, Pd and Rh is deposited.

Meanwhile, the catalytic component can be deposited after acid treatment, then the structure is heat-treated at 600W1,000° C and the same objective can be achieved.

BEST AVAILABLE COPY

2. Aug. 2004 17:08

A. Aoki, Ishida & 81-3-5470-1911

NO. 0899 P. 4/10

① 日本国特許庁 (JP)

① 特許出願公開

② 公開特許公報 (A) 昭62-4441

③ Int. Cl.

B 01 J 23/02
32/00
37/00
// B 01 D 53/36

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 昭和62年(1987)1月10日

7059-4G
7158-4G
7158-4G
8518-4D

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑤ 発明の名称 コージュライト質セラミックハニカム構造触媒媒体の製造方法

⑥ 特願 昭60-143836

⑦ 出願 昭60(1985)7月2日

⑧ 発明者 山田 俊一 名古屋市千種区御影町2丁目35番地の2

⑨ 発明者 浜中 俊行 鈴鹿市南若松町429の50番地

⑩ 出願人 日本碍子株式会社 名古屋市瑞穂区須田町2番56号

⑪ 代理人 弁理士 杉村 晚秀 外1名

明細書

1. 発明の名称 コージュライト質セラミックハニカム構造触媒媒体の製造方法

2. 特許請求の範囲

1. コージュライト質セラミックハニカム構造触媒媒体を酸処理し、次いで800℃～1000℃で熱処理した後触媒成分を保持させることを特徴とするコージュライト質セラミックハニカム構造触媒媒体の製造法。

2. 上記コージュライト質セラミックハニカム構造触媒媒体を酸処理し次いで触媒成分を保持させた後600℃～1000℃で熱処理する特許請求の範囲第1項記載のコージュライト質セラミックハニカム構造触媒媒体の製造法。

3. 上記コージュライト質セラミックハニカム構造触媒媒体の比表面積が5m²/g以上で該ハニカム構造触媒媒体の流路方向の圧縮強度が100kg/cm²以上でかつ40℃～800℃での熱膨脹係数が1.0×10⁻⁶/℃以下である特許請求の範囲第1項または第2項記載のコージュ

ライト質セラミックハニカム構造触媒媒体の製造法。

4. 该触媒媒体が自動車排気ガス净化用の酸化触媒又は三元触媒或いは廃棄用脱臭触媒である第1項乃至第3項のいずれかに記載のコージュライト質セラミックハニカム構造触媒媒体の製造法。

3. 説明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はコージュライト質のセラミックハニカム構造触媒媒体の製造法に関する。

更に詳しくは、本発明は触媒媒体工程においてアルミナ等によるウォッシュコートを必要としない、低膨胀で耐熱衝撃性に優れたコージュライト質セラミックハニカム構造触媒媒体の製造法に関するものである。

なお、ウォッシュコートとは触媒活性に必要な比表面積を得るために用いる固体材質表面への高比表面積材料のコーティングのことである。

2. Aug. 2004 17:08

A. Aoki, Ishida & 81-3-5470-1911

NO. 0899 P. 5/10

(従来の技術)

コーチュライト質のセラミックハニカム構造体は低膨脹で耐熱衝撃性に優れ、しかも耐熱性が高いため自動車用触媒担体として広く使用されている。

コーチュライト質セラミックハニカム構造体を触媒担体に使用するには、特公昭56-27295号公報で開示されているように、通常ハニカム構造を構成する隔壁の表面をアーフルミナ等でウォッシュコートし、触媒成分の吸着表面積を5~50 m^2/g 程度とした後、触媒成分を含有する溶液中に浸漬し、触媒を担持させる方法がとられている。この時アーフルミナと、触媒成分を同時に担持せることもある。

アーフルミナ等でウォッシュコートを必要とする理由は一般にコーチュライト質等のセラミックハニカム構造体の比表面積が1 m^2/g 以下と極めて小さく、そのまま触媒担体として使用すると触媒活性が低く、また高温雰囲気で触媒貴金属の焼結が速かに起り活性が極めて小さくなるためで

特開昭62-4441(2)

ある。

アーフルミナ等でウォッシュコートされたコーチュライト質ハニカム構造体の欠点として、アーフルミナによるコーティング量に応じて触媒担体に必要とする比表面積は得られるものの並母が増加すること、高熱膨脹性のアーフルミナで表面をコーティングするためコーチュライト質の低膨脹性が損われ大巾な耐熱衝撃性劣化が起ること、また高価なアーフルミナ等を用いしかも浸漬担持、焼付工程等多くの工数を必要としコストアップになることがあげられる。

一方特開昭49-129704号公報及び米国特許第3958058号公報に開示されているようにコーチュライト質ハニカムを HNO_3 , HCl 及び H_2SO_4 等の1~5 Nの強酸水溶液に浸漬し、部分的に MgO , Al_2O_3 成分を溶出させることにより大巾に熱膨脹が低下し耐熱衝撃性が向上することが知られている。この場合量を減少に対応して熱膨脹が低下すること及び1000°C以上で長時間熱処理することにより酸処理前と同じレベルにまで熱膨脹係数(CTE)が上

界すること等の欠点を有している。

(発明が解決しようとする問題)

本発明の目的とするところは下記の点にある。

- (1) コーチュライト質ハニカム構造触媒体の耐熱衝撃性の向上
- (2) 高価なアーフルミナ及び工数の多いアーフルミナコーティング工程を不要とする新しいハニカム触媒体製造プロセスを供給すること
- (3) アーフルミナコーティングされた触媒体と同程度の熱安定性を有するコーチュライトハニカム構造触媒体を得る製法を供給すること。

(問題点を解決するための手段)

本発明は以上の問題点を解決するためになされたもので、コーチュライト質セラミックハニカム構造体を酸処理し、次いで600°C~1000°Cで熱処理した後触媒成分を担持させることを特徴とするコーチュライト質セラミックハニカム構造触媒体の製造法にある。

本発明はコーチュライト質セラミックハニカム構造体を酸処理し次いで触媒成分を担持させた後

600°C~1000°Cで熱処理してもその目的が達せられる。

本発明の製造法で得られたコーチュライト質セラミックハニカム構造触媒体はその比表面積が5 m^2/g 以上で、ハニカム構造触媒体の流路方向の圧縮強度が100 kg/cm² 以上でかつ40°C~800°Cでの熱膨脹係数が1.0 $\times 10^{-5}$ /°C以下であることを特徴とする。

本発明の担持触媒は自動車排気ガス浄化用の酸化触媒又は三元触媒或いは産業用触媒触媒を使用するものである。

(作用)

本発明者らはコーチュライト質ハニカム構造体の酸処理により熱膨脹低下がなされる以外に大巾に比表面積が増加することには目した。この比表面積増加は MgO , Al_2O_3 の選択的溶出より残される高珪酸質成分に対応するものと考えられる。

触媒担持に必要とする高比表面積を得るための酸処理条件としては、酸の種類に制限はないが HCl , H_2SO_4 , HNO_3 等の強酸がコストと効率の面で

2. Aug. 2004 17:08

A. Aoki, Ishida & 81-3-5470-1911

NO. 0899 P. 6/10

好ましい。処理時間と比表面積の関係は正相関を示し効率の面から1~5Nの濃度、50~100℃の温度の温度で処理することが好ましい。1NのHNO₃、HCl、H₂SO₄で90℃、3時間の処理で触媒担体として好ましい20m²/gのレベルに達する。

酸処理の方法は循環する高温酸性水浴液に浸漬するのが一般的であるが効率のよい方法であれば特に制限はない。

本発明に使用するコージュライト質ハニカムセラミックスはアーバルミナコーティングして用いられる通常の低膨脹コージュライト質ハニカム構造体が好ましい。即ち、特開昭53-82822号公報、特開昭50-75611号公報等に開示されているものと同様公壁厚100μm~500μm、1インチ平方あたりのセル数30~600セルの一体型状のハニカム構造体で約20~50%の気孔率、40℃から800℃のCTE $1.5 \times 10^{-6}/\text{°C}$ 以下とのものである。コージュライト質材質はできる限りコージュライト結晶量が多く、ガラス成分が少ない即ちコージュライト結晶量90%以上のものが酸処理により高比表面積

スールは10℃/1h~200℃/時と特に制限はないが冷却スケジュールは早い方が好ましく製品に損傷を与えない程度の急冷処理が望ましい。

熱処理を600℃以上に限定する理由は600℃未満の熱処理では実使用中の比表面積の低下をまねき触媒活性低下をきたすからであり、1000℃を越える温度では熱処理により比表面積が大巾に低下してしまい、比表面積の高温安定性は得られるものの触媒活性に問題ができるためである。

冷却スケジュールが早い方が好ましい理由としては現在よく解明されていないが、高珪酸成分組の部分的な極微細晶化等が促進されるためと考えられる。

熱処理に使用する炉は特に制限ではなく、電気炉、ガス炉、大型連続炉等が使用できる。

1000℃以上の温度での等温長時間エーティングに対しては600℃~1000℃の短時間熱処理により非晶質の高珪酸相が熱膨脹に有効なクリストバライト以外の準安定結晶相に一部変化するため、若干の熱膨脹上昇はあるものの上昇率が大巾に改善さ

特開昭62-4441(3)

格となるので好ましい。

しかしながら熱膨脹係数特に問題としない産業用触媒等の場合、コージュライトームライト、コージュライト-アルミナ、コージュライト-ジルコニア等のコージュライトを基体とした複合系材質でも本発明を適用できる。

一方一般的にこの酸処理で得られる高比表面積は、第1図の未熱処理品に示すように600℃以上の加熱により急速に低下する欠点がある。第1図は加熱温度と比表面積との関係を示す特性図であり、各温度に夫々1時間保持した場合を示す。

この600℃以上の加熱に対する比表面積低下及び1000℃以上の長時間等温加熱でのCTE上昇現象を測定するため、本発明者らは種々の熱処理条件を検討し比表面積の安定化及びCTE安定性を改良することに成功した。第1図の曲線C、Dは本発明により酸処理したもののは比表面積を示す。

本発明において、熱処理は600℃~1000℃、更に好ましくは650℃~900℃で0.5時間ないし10時間保持することにより達成される。昇温スケジ

れる。

さらに熱処理を実施することにより等温長時間エーティングにおける寸法安定性も改良される。

触媒担体工場は、例えば自動車用ガス用触媒としてP₁、P₄、R₁等の貴金属を担持する場合は、塩化白金酸水溶液等の貴金属触媒成分、さらにCo₃O₄等の希土類酸化物を含むスラリーに酸処理、熱処理を実施したコージュライト質ハニカム構造体を浸漬し、余剰溶液をエアードで洗去し、乾燥もしくは600℃以下の温度で焼付ける工程等が使用できる。

本発明に使用する触媒はP₁、P₄、R₁等の貴金属を基体とした三元触媒、酸化触媒、脱臭触媒、Mn、Fe、Cu等の單金属触媒を同様な扭付方法で担持することができる。

また本発明では酸処理後の高比表面積状態のコージュライト質ハニカム表面に触媒成分を担持し、次いで600℃~1000℃の熱処理工場を行うことができる。但しこの場合P₁等の貴金属属触媒担持触媒のロスがでるため比較的の低温度900℃以下の

2. Aug. 2004 17:08

A. Aoki, Ishida & 81-3-5470-1911

NO. 0899 P. 7/10

特開昭62-14441(4)

温度で熱処理することが好ましい。

本発明で得られたハニカム触媒の特性については、酸処理によりコージュライト質ハニカム構造体は高比表面積、低膨脹が得られるが欠点として機械的強度低下を起こすため、酸処理の条件として自動車排ガス浄化用触媒の場合触媒容器にキャッピングする際に必要な耐圧強度 100 kg/cm^2 (流路方向) 以上を保つため例えば $1.5 \text{ N, } 80^\circ\text{C, } \text{HNO}_3$ 处理で 8 時間以内処理に留めることが望ましい。

本発明のコージュライト質セラミックハニカム構造触媒においては、アルミニナを担持しないため、本発明の製造方法によると極めて低膨脹の触媒体の製造が可能である。

例えばコージュライト質ハニカム構造体の 40°C から 800°C までの熱膨脹係数(CTE) が $0.6 \times 10^{-5}/\text{°C}$ レベルであっても高熱膨脹のアルミニナ担持により低膨脹方法を改良しても $1.5 \times 10^{-5}/\text{°C}$ 以下の低いCTE を得ることは困難であったが、本発明では酸処理による低膨脹も寄与し触媒体で $1.0 \times 10^{-5}/\text{°C}$ 以下のCTE が可能となった。

本発明においては、比表面積は担持した触媒の活性と最大な関係があるため少なくとも $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上好ましくは $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上になるよう酸処理、熱処理条件を制御する必要がある。

(実施例)

実施例 1

セル壁厚 150μ $\approx 1 \text{ 平方インチあたりのセル数 } 400$ 、四角形セル形状の直径 $4.16 \text{ インチ} \times$ 長さ 4 インチ の円筒形のコージュライト質ハニカム構造体をそれぞれの酸処理条件で処理した時の比表面積、圧縮強度の測定結果を第2図、第3図に示す。

圧縮強度は直径 $1 \text{ インチ} \times$ 長さ 1 インチ のサンプル、比表面積はDBT法(N_2 吸着)で測定した。第2図、第3図は処理時間と比表面積と圧縮強度との関係を示す特性図である。

実施例 2

セル壁厚 150μ $\approx 1 \text{ 平方インチあたりのセル数 } 400$ 、四角形セル形状の直径 $4.16 \text{ インチ} \times$ 長さ 4 インチ の円筒形のコージュライト質ハニカム構造体を $80^\circ\text{C, } 2 \text{ N, } \text{HNO}_3$ 水溶液に 3 時間浸漬し酸処

理を実施した後、それぞれ第1表に示す熱処理条件で熱処理を実施した。

熱処理後の比表面積、 40°C から 800°C までの熱膨脹係数(CTE) 及び 800°C での100時間等温エージング後の比表面積、CTE を測定した。その結果を第1表に示す。熱酸処理後の比表面積は $40 \text{ m}^2/\text{g}$ 、CTE $0.5 \times 10^{-5}/\text{°C}$ ($40^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$) であった。また、未熱処理と本発明 C, D の加熱時の比表面積の変化を第1図に示す。

2. Aug. 2004 17:08

A. Aoki, Ishida & 81-3-5470-1911

NO. 0899 P. 8/10

特開昭62-4441(5)

第 1 表

No	本 発 明						参 考 例		
	A	B	C	D	E	F	G	H	
熱処理条件 (電気炉) ×4時間	600 ℃ ×4時間	550 ℃ ×4時間	800 ℃ ×2時間	500 ℃ ×1時間	1000 ℃ ×0.5時間	550 ℃ ×6時間	1050 ℃ ×0.5時間	酸处理なしアーバル ミナコーティング品	
熱処理後の比表面積 (m ² /g)	32	28	15	11	8	34	4	12	
熱処理後の CTE ×10 ⁻⁴ /℃ 40~600 ℃	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.8	0.7	1.4	
800 ℃ × 100 時間 等温エー ジング後	比表面積 (m ² /g)	10	12	12	9	5	3	9	10
	CTE (×10 ⁻⁴ /℃)	0.6	0.6	0.7	0.7	0.7	0.7	1.5	

昇温 200 ℃/1時間
冷却 2時間以内で冷却

実施例 3

実施例 2 の熱処理品 A～H について P d 脱媒をそれぞれハニカム構造体容積に対して 2 g/m³ になるように把持し第 2 表に示す条件で C₂H₆ガスの活性化率及び電気が取出しによる耐熱衝撃性を測定した。測定結果も第 2 表に示す。

一方 I 及び J は実施例 2 の未熱処理品と同じ P d 脱媒を把持し、それ自身 B 及び C と同じ熱処理条件を施したサンプルである。

2. Aug. 2004 17:09*

A. Aoki, Ishida & 81-3-5470-1911

NO. 0899 P. 9/10

特開昭62-4441(6)

第 2 図

		本 発 明					参考例			本 発 明	
No.		A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
250 °C ¹ C ₂ H ₆ 転化 率(%)	フレッシュ品	92	89	85	81	73	92	25	90	88	81
	800 °C × 100 時間 エーリング グ ²	71	76	73	68	51	7	23	62	68	64
耐熱強度 ³ クラック発生 温度 (°C)		850	850	850	850	800	850	800	600	850	800

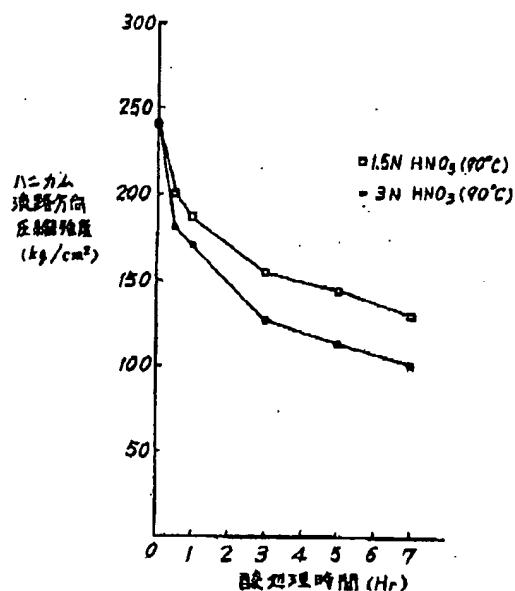
1. サンプル形状 直径1インチ×長さ2インチ 実験周波数: 5000 Hz
C₂H₆濃度 800 ppm

2. 電気炉中に20分放置し定温に取出した後のクラックの有無
50℃ステップアップ: サンプル形状直徑4.16インチ×長さ4インチ

1 発明の効果

- (1) 比表面積の増加により被膜固体の担持工程であるウオッシュコート(→アルミナ担持)工程が不要となり、作業工程の大巾な短縮が図られる。
- (2) 热膨脹係数の大巾な低下、アルミナコーティングを不要とするため被膜固体が段量化し耐熱衝撃性の大巾な向上が得られる。
- (3) 酸処理コージュライトの欠点であった熱安定性が改善される。
4. 図面の簡単な説明
第1図は比表面積の熱安定性を示す図、
第2図は酸処理時間と比表面積との関係を示す図、
第3図は酸処理時間と圧縮強度との関係を示す図である。

第 3 図



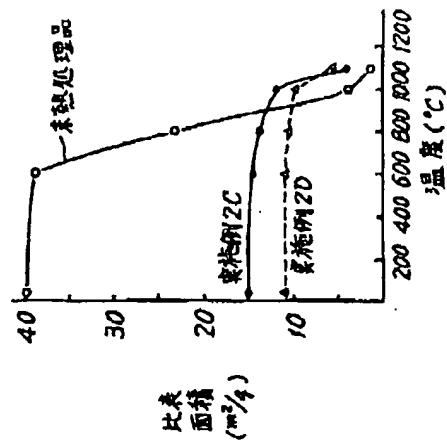
2. Aug. 2004 17:09

A. Aoki, Ishida & 81-3-5470-1911

NO. 0899 P. 10/10

特開昭62-4441(7)

第1図



第2図

